

1

帰ってきた分子動力学

キング・オブ・シミュレーション！

しくやろー（夢で電子工作してた）

1 記事紹介



- ・アイコンを更新してみた。意味もなく。
- ・アイコンは夏蛸様提供（無許可）

- ・無断転載しちゃらめ
- ・中身が間違ってるかもね
- ・質問したい方は適時



夢で電子工作でやってた。無線モジュールの信号がオワタ AA やっているのをオシロスコープで観測してオワタする夢を見ました。死亡ふら g

2 「季節外れのモラキュラストーム」



卒業旅行に、行きたい！

この前黒い新聞持ちが言ってました。巷では卒業や留年を祝って旅行に行くんだって！



あら、卒業旅行に行くの？

それなら私がお勧めの旅行ルートをコーディネートしてあげる♪



ほ、本当ですか？

ありがとうございます。



うふふ。いいのよ。
その代わりこの種を持って行って頂戴ね。
これはお花の種。昔から種って虫に運んでもらうものでしょ？
春になったら素敵な花が咲くと嬉しいわねえ。

あ、無理だったら体で払ってもいいのよ。文字通り体で！



はい！わかりました！



stage1：紅魔館



うわぁあああん
で、でたの。黒いあいつが出たの！



(鼻血をぬぐいながら)
わ、わかりましたおぜうさま。大至急殺虫します。



私は頭蓋骨締めとコンボで使われる(黒)(1)のあいつじゃなあああい！

3 ちょっとだけ目次

さて、蟲さんが今後どんな目にあうか。はさておき分子動力学の紹介とちょっとした目次紹介しましょう。



分子動力学法は多体ポテンシャル下における多体粒子などの動きを時に古典力学のニュートン方程式に従い、時に量子力学や統計力学の概念を踏まえた式を立てて時間変化などを捕え起こる物理現象を予見する方法です。

もっとも基本的な物理シミュレーションの一つで応用範囲も広い重要なメソッドです。それ故に様々な条件の問題や計算機的技術が出てくるので頑張りましょう。



- *1:有名なメソッド（ベルレ法、予測子法の紹介）
- *2:シンプレクティック差分法（解析力学の復習、ベルレ法の導出と高精度化について）
- *3:様々な条件下での分子動力学（拘束系、熱力学的条件、統計力学的技法）
- *4:カー・パリネロ法（第一原理分子動力学）
- *5:計算機的技法の紹介



直ぐシミュレーションを作りたい人：*1 と*5、各章纏めを読めば良いでしょう
 概念を学習したい人：*2,*3,*4 を読んでください。3 の各セクションや 4 はほぼ独立してます
 蟲たんを愛でたい人：全部読みましょう。

4 *1-1 有名なメソッド 1 – ベルレ法



そ、そうだ。こんな時のために渡された卒業旅行のしおりに何か書いてあるかも！



大ピンチその 1：メイドに殺虫されそうになった場合
 敵はタイマンで戦うには辛い相手。蟲を操る能力を使い数で混乱させるのが良いでしょう。敵は台所に出てくる黒い奴が目当てなので、黒い奴を呼び出し何匹か意図的に退治させることで敵の安心を誘う手が有効でしょう。
 多体粒子を扱う方法として有名なベルレ法を紹介します。



・・・む、むごい。しかし背に腹は代えられない。
 さっそくだけどニュートン方程式を用いたベルレ法で黒いあいつを動かすべし！
 なんて偉そうなことを言うだけ言ったがやることは極めてシンプル。だって古典力学だもん。



粒子 i について

$$m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} = F_i$$
 もっとも基本的なニュートン方程式に従って動くだけです。コンピュータ上で扱うためには古典力学に必要な粒子のパラメータである x_i, v_i を用意してください。



もっとも簡単な 1 次のベルレ法
 $x_i(t), v_i(t)$ が与えられた状態で微小変位 Δt 後の状態を求めるには
 1 . $v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \Delta t F_i(x_i(t), v_i(t))$
 2 . $x_i(t + \Delta t) = x_i(t) + \Delta t v_i(t + \Delta t)$



または以下のようにします。

$$1. x_i(t + \Delta t) = x_i(t) + \Delta t v_i(t)$$

$$2. v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \Delta t F_i(x_i(t + \Delta t), v_i(t + \Delta t))$$

これでは工夫も精度もなく悲しいと言う人は2次のメソッドを使いましょう。



結構実用的な2次のベルレ法

$$1. v_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = v_i(t) + \frac{\Delta t}{2} F_i(x_i(t), v_i(t))$$

$$2. x_i(t + \Delta t) = x_i(t) + \Delta t v_i(t + \frac{\Delta t}{2})$$

$$3. v_i(t + \Delta t) = v_i(t + \frac{\Delta t}{2}) + \frac{\Delta t}{2} F_i(x_i(t + \Delta t), v_i(t + \frac{\Delta t}{2}))$$



または

$$1. x_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = x_i(t) + \frac{\Delta t}{2} v_i(t)$$

$$2. v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \Delta t F_i(x_i(t + \frac{\Delta t}{2}), v_i(t))$$

$$3. x_i(t + \Delta t) = x_i(t + \frac{\Delta t}{2}) + \frac{\Delta t}{2} v_i(t + \Delta t)$$

のようにします。



実際に計算機でシミュレーションするときにはしょっちゅう忘れることですが、速度や位置は【予め足し合わせるベクトルを計算してから足してください】。というのも1番目に計算する粒子だけ先に位置や速度を変えてしまったせいで2番目以降に働く力がおかしくなるとかがあるからです。

また、 Δt は微小量なので「桁落ち」に注意してください。これは此处では紹介しません。気が向けば出る連続体アルゴリズムのシケプリでも読みましょう。



精度の話ですが、テイラー展開すれば見積もれるので宿題にします。というか、ここで議論するのが極めて面倒かつ実りがないので真面目な精度とか拡張の話をしたい人は2章を読みましょう。この章はただの「紹介」に過ぎないので。

5 *2-1 シンプレクティック差分法のやりかた



まずは物理量の時間発展のお話から。量子力学でよくつかう密度行列の時間発展にかまけて古典力学での時間発展を忘れちゃいないですか？

古典力学ではハミルトニアンを使った時間発展として

$$\frac{dA}{dt} = \left\{ \frac{\partial A}{\partial q} \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial A}{\partial p} \frac{\partial H}{\partial q} \right\}$$

というのがあったのを覚えているでしょうか。



ちょっと量子力学的な発想を凝らせば以下のような演算子を定義できることが解るはずです。

$$i\hat{L} \equiv \left\{ \frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial}{\partial q} - \frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p} \right\}$$

そして、この演算子を使うことで

$$\frac{dA}{dt} = i\hat{L}A, \quad A(t) = \exp[i\hat{L}t]A(0)$$

が導き出されます。



シンプレクティック差分法は上の式の t を微小な Δt に変えることで、時間発展演算子 $\exp[i\hat{L}t]$ の形をより計算に都合の良い形に近似して時間発展を追いかけることができます。いくつかの例から使い方を覚えましょう。

$$\exp[i\hat{L}\Delta t] \sim \exp\left[\frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial}{\partial q} \Delta t\right] \exp\left[-\frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p} \Delta t\right] \sim (1 + \left[\frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial}{\partial q} \Delta t\right])(1 - \left[-\frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p} \Delta t\right])$$

とした場合 (exp の展開は 2 次以降を入れても下記例だと落ちる)

$$\begin{aligned} A(t) &= \begin{bmatrix} r(t) \\ p(t) \end{bmatrix}, \quad A(t + \Delta t) = (1 + \left[\frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial}{\partial q} \Delta t\right])(1 - \left[-\frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p} \Delta t\right]) \begin{bmatrix} r(t) \\ p(t) \end{bmatrix} \\ &= (1 + \left[\frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial}{\partial q} \Delta t\right]) \begin{bmatrix} r(t) \\ p(t) - F(r(t), p(t))\Delta t \equiv p(t + \Delta t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r(t) + v(r(t), p(t + \Delta t))\Delta t \\ p(t) - F(r(t), p(t))\Delta t \end{bmatrix} \end{aligned}$$



弄り方は大体わかったでしょうか？

何を隠そう、最初にやったベルレ法の 1 次の ver です。では、ここで一つ例題をやってみましょう。次のように分解した場合の時間発展を教えてください。

問題

$$\exp[i\hat{L}\Delta t] \sim \exp\left[\frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial}{\partial q} \frac{\Delta t}{2}\right] \exp\left[-\frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p} \Delta t\right] \exp\left[\frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial}{\partial q} \frac{\Delta t}{2}\right]$$

$$\begin{aligned} A(t + \Delta t) &= (1 + \left[\frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial}{\partial q} \frac{\Delta t}{2}\right])(1 - \left[-\frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p} \Delta t\right])(1 + \left[\frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial}{\partial q} \frac{\Delta t}{2}\right]) \begin{bmatrix} r(t) \\ p(t) \end{bmatrix} \\ &= (1 + \left[\frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial}{\partial q} \frac{\Delta t}{2}\right])(1 - \left[-\frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p} \Delta t\right]) \begin{bmatrix} r(t) + v(r(t), p(t))\frac{\Delta t}{2} \equiv r(t + \frac{\Delta t}{2}) \\ p(t) \end{bmatrix} \\ &= (1 + \left[\frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial}{\partial q} \frac{\Delta t}{2}\right]) \begin{bmatrix} r(t) + v(r(t), p(t))\frac{\Delta t}{2} \\ p(t) + F(r(t + \frac{\Delta t}{2}), p(t))\Delta t \equiv p(t + \Delta t) \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} r(t) + v(r(t), p(t))\frac{\Delta t}{2} + v(r(t + \frac{\Delta t}{2}), p(t + \Delta t))\frac{\Delta t}{2} \\ p(t) + F(r(t + \frac{\Delta t}{2}), p(t))\Delta t \end{bmatrix} \end{aligned}$$



これはベルレ法の 2 次と同じ形ですね。大体扱い方には慣れたことでしょう。時間発展演算子の概念に慣れ、様々な系でシンプレクティック差分法が使えるようになれば分子動力学つかい初級ぐらいは名乗れるのではないのでしょうか。

6 *2-2 シンプレクティック差分法の精度



次は精度と保存される物理量について勉強しましょう。先程扱った時間発展演算子の例

$$\exp\left[\frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial}{\partial q} \Delta t\right] \exp\left[-\frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p} \Delta t\right]$$

を考えましょう。この時間発展演算子を

$$\exp\left[\frac{\partial \tilde{H}}{\partial p} \frac{\partial}{\partial q} - \frac{\partial \tilde{H}}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p} \Delta t\right]$$



と書きなおし、 $\tilde{H}$ と H を比べることで近似の精度や保存される物理量が解ります。シミュレーションに於いて時間保存されるエネルギーは $\tilde{H}$ になりますし、 $\tilde{H}$ と H の差から精度を見積もることが可能です。



試しに計算してみましょう。

$$\exp\left[\frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial}{\partial q} \Delta t\right] \exp\left[-\frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p} \Delta t\right] =$$



このように計算することで様々なシンプレクティック差分形式の精度を見積もることができます。後述しますが時間発展演算子 $i\hat{L}$ を自分がやりたいように分割して

$$i\hat{L} = \sum_i \hat{L}_i \text{ とし}$$

$$\exp[i\hat{L}\Delta t] \sim \prod_i \exp[\hat{L}_i \Delta t]$$

などとすることもできます。こうして自分で作ったシンプレクティック差分式の精度を見積もるためにもこのやり方は覚えておきましょう。

7 *2-3 シンプレクティック条件



さて、シミュレーションである以上、仮想的な座標や運動量を立てることが可能なわけですが、シンプレクティック差分が使える条件が当然あります。シンプレクティック差分は解析力学にしたがっているので新しく作った運動量 p', q' は運動量、座標はポアソン括弧

$$[p'_i, q'_j]_{pq} = \delta_{ij}, [q'_i, q'_j]_{pq} = 0, [p'_i, p'_j]_{pq} = 0$$

が満たされる必要があります。これをシンプレクティック条件と呼びます。



これについて、ポアソン括弧で表記する以外にも表記方法があります。証明を略しますが

$$\sum_i dq_i \times dp_i = \sum_i dq'_i \times dp'_i$$

となります。暇なら証明してみましょう。

8 *2-4 ポテンシャルの仕分けによる計算速度の上昇



ハミルトニアンの中に粒子の座標などに対応して値が大きく変わるポテンシャルと、そんなに急激には変化せず緩やかに変化するポテンシャルがあった時、ハミルトニアンを分割しシンプレクティック差分式をうまく立てることによって計算時間を節約できます。



具体的にはハミルトニアン H を細かい時間刻みで見たい成分 H_1 と荒く見るだけでよい成分 H_2 に分割して

$$\exp[i\hat{L}\Delta t] \sim \exp[i\hat{L}(H_2)\frac{\Delta t}{2}]\exp[i\hat{L}(H_1)\frac{\Delta t}{n}]^n\exp[i\hat{L}(H_2)\frac{\Delta t}{2}]$$

とすることで計算時間を節約できます。ベルレ法だけだとなかなか考えにくいものもこの技法を使うことで扱いやすくなります。

9 *3-1 拡張された分子動力学について



なんかドキドキしちゃいますが別にあわてる必要は全くありません。

モンテカルロ法だと時に凝った手法が使われたりしますが、分子動力学でできることは大体「巧いハミルトニアンを作る」とことと「計算速度をけちる」とことぐらいです。

これから扱う各種拡張された系での分子動力学も、結局は巧いハミルトニアンを決めて運動方程式を立ててしまえばあとは今までやった技法を使って計算するだけです。



折角なので分子動力学法とモンテカルロ法の比較のお話をちょっとしましょう。実際にしけ4がやったわけではないですからなんとも言えませんが、分子動力学法

- ・エネルギー安定状態を求めるにあたり準安定状態に捕まりやすい
- ・時間発展を見ることが安定状態を探ることもできる
- ・粒子の数が多くなったときに計算時間的にモンテカルロ法に比べ強い
- ・ぶっちゃけタンパク質ではこっちをよく使う
- ・並列計算がちょっと面倒

モンテカルロ法



- ・K澤のあだ名（嘘・分子動力学法に比べ準安定状態に捕まりにくい
- ・技法の数は此方のほうが多く、新しいアルゴリズムも取り入れやすい（古典、量子問わず）
- ・粒子の数が増えると非常に能率が悪くなる
- ・並列計算にとっても強い

10 *3-2 束縛条件付き分子動力学



ラグランジアンやハミルトニアンが求められたうえで束縛条件

$$f(p_i, q_i) = 0$$

が加わった問題を解く場合の話です。



理学部物理学科的に真っ先に思いつく束縛条件のあしらい方は当然(?)「ラグランジュの未定乗数法」でしょう。当然のごとく使えます。未定乗数を用いたラグランジアン

$$L' = L + \lambda f(p_i, q_i)$$

を立てて λ を解けばお終いです。ハミルトニアンにするなり何なりして運動方程式を立ててベルレ法でもシンプレクティック差分でもしてやってください。



原稿書くために徹夜を覚悟していますが、多くの理物諸君は此処からさらに長文書いても読まないでしょうから、ラグランジュの未定乗数法の求め方は省略します。書いてあったらラッキー



さて、計算機を用いて直接束縛力を求める例も説明しましょう。複雑すぎて未定乗数法で潰せない場合や、温度一定の条件を加えるために運動エネルギーの和を一定にしたい場合などに役に立つでしょう。

未定乗数を直接求める場合

まず、束縛力がない場合の 1 ステップ先の状態 ($\tilde{p}, \tilde{q}$) とするを計算してしまいます。この時、得られた 1 ステップ後の座標、運動量と真の 1 ステップ後の状態には以下のような差が生じます

$$q(t + \Delta t) - \tilde{q} = \lambda \frac{\Delta t^2}{m} \frac{\partial f}{\partial q}$$

$$p(t + \Delta t) - \tilde{p} = \lambda \Delta t \frac{\partial f}{\partial q}$$

この二つを $f(p(t + \Delta t), q(t + \Delta t)) = 0$ に代入して λ を解くだけです。単純で腹立ちますし、普通使いたくないのですが必要な時のために一応。

ガウスの最小拘束

束縛条件 $f(t, r, \dot{r})$ を時間微分すると ($r, \dot{r}$ の添え字は省略)

$$\sum_i (\frac{\partial f}{\partial r} \cdot \dot{r} + \frac{\partial f}{\partial \dot{r}} \cdot \ddot{r}) + \frac{\partial f}{\partial t} = 0$$

項が多いとウザいので

$$\sum_i (\frac{\partial f}{\partial r} \cdot \dot{r} + \frac{\partial f}{\partial t}) \equiv -s(r, \dot{r}, t), \quad \frac{\partial f}{\partial \dot{r}} \equiv n_i(r, \dot{r}, t) \text{ としましょう。}$$





運動方程式は下記のようになり、 $\ddot{r}$ を力で表すと以下ようになります。

$$m\ddot{r}_i = F_i + F_{Ci} \text{ (運動方程式を通常のと束縛力に分けた)}$$

$\sum_i n_i(r, \dot{r}, t) \cdot [\frac{1}{m_i}(F_i + F_{Ci})] = s(r, \dot{r}, t)$ さらに、ガウスの最小拘束の原理 (なぜそうなるかは調べる) から

$\sum_i \frac{F_{Ci}^2}{m_i}$ が最小になることを要請します。



N 体粒子の場合を考えると、上記の式と運動方程式は

$$m\ddot{r}_i = F_i + F_{Ci} \text{ (運動方程式を通常のと束縛力に分けた)}$$

$\sum_i n_i(r, \dot{r}, t) \cdot [\frac{1}{m_i}(F_i + F_{Ci})] = s(r, \dot{r}, t)$ さらに、ガウスの最小拘束 (なぜそうなるかは調べる) から

$\sum_i \frac{F_{Ci}^2}{m_i}$ が最小になることを要請します。



F_{Ci} の微小変化を束縛条件とガウスの拘束条件についてとると

$$\sum_i n_i(r, \dot{r}, t) \cdot [\frac{1}{m_i}(\delta F_{Ci})] = 0$$

$$\sum_i \frac{F_{Ci}}{m_i} \cdot \delta F_{Ci} = 0$$

となることから

$$F_{Ci} = -\xi n_i(r, \dot{r}, t) \text{ となります。}$$



あとは

$$\sum_i n_i(r, \dot{r}, t) \cdot [\frac{1}{m_i}(F_i + F_{Ci})] = s(r, \dot{r}, t)$$

に $F_{Ci} = -\xi n_i(r, \dot{r}, t)$ を代入して ξ を求めれば

$$\xi = [\sum_j \frac{n_j \cdot F_j}{m_j} - s] / [\sum_i \frac{n_i^2}{m_i}]$$

となります。



問題

一つだけ例として粒子の運動エネルギーが一定と言う拘束条件の下での ξ を出しましょう。

$$\sum_i^N \frac{1}{2} m_i \dot{r}_i^2 - \frac{3}{2} N k_B T = 0$$



そのまま計算すればよいです。答えは

$$\xi = \frac{1}{\sum_i \frac{1}{m_i \dot{r}_i^2}} \sum_j \dot{r}_j \cdot F_j$$

11 *3-3 圧力一定の分子動力学



最初に言ったとおり、お仕事は巧いハミルトニアンを決めるだけです。圧力一定の場合は

$$H = \sum_i \frac{1}{2m_i} p_i^2 + U(q^N) + \frac{M}{2} \dot{V} + P_{ex} V$$

$P_{ex} V$ は熱力学でやった仕事の概念を思い出せば解るでしょう。また、 $\dot{V}$ は体積変化を表す速度、 M は体積変化に伴うエネルギー変化を決める質量の項です (物理的に決まることもあるだろうし、圧力一定にするためのパラメータと扱うこともある)



さて、このままの表記では p, q と $V, \dot{V}$ の関係がうまく扱えません。よって、体積変化による座標の変化を取り入れるため、=系全体を一片 L の立方体とし $q_i = s_i L$ (s_i の各々の成分は 0 から 1 の間) となる s を定義すると

$$V = L^3, \dot{q} = L\dot{s} + \dot{L}s \sim L\dot{s} \quad (\text{体積が大きくなるのは十分ゆっくりと近似})$$

という式が得られ、 s_i の変化と V の変化を独立に扱えるようになります。



あとは s_i, V でラグランジアンを求め、そこから共役運動量を求め、ハミルトニアンればハミルトン方程式から時間発展を見ることができます。

$$L(s, \dot{s}, V, \dot{V}) = \sum_i \frac{1}{2} m_i V^{2/3} \dot{s}_i^2 + U(V^{1/3} s^N) + \frac{M}{2} \dot{V} + P_{ex} V$$

$$\pi = \frac{\partial L}{\partial \dot{s}} = m_i V^{1/3} \dot{s}_i$$

$$\Pi = \frac{\partial L}{\partial \dot{V}} = M \dot{V}$$

$$H(s, \pi, V, \Pi) = \sum_i \frac{1}{2 m_i V^{2/3}} \pi_i^2 + U(V^{1/3} s^N) + \frac{1}{2M} \Pi^2 + P_{ex} V$$



$$\frac{ds_i}{dt} = \frac{1}{m_i V^{2/3}} \pi_i$$

$$\frac{\pi_i}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial s_i}$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\Pi}{M}$$

$$\frac{\Pi_i}{dt} = \frac{1}{3V} (V^{-2/3} \sum_i \frac{\dot{\pi}_i^2}{m_i} - V^{1/3} \frac{\partial U}{\partial (V^{1/3})}) - P_{ex}$$

注意深く見れば、圧力が P_{ex} の周りで揺らぐようになっていることが解るでしょう。

12 *3-3 温度一定の分子動力学

NOSE さんとかいう方が、昔編み出したハミルトニアンを用います。 s の特徴の付け方は気になった人は頑張って調べましょう。



$$H^{NOSE}(q', p', s, p_s, t') = \frac{p_i'^2}{2ms^2} + U(q') + \frac{p_s^2}{2Q} + gk_B T \log s, \quad dt = \frac{dt'}{s}$$

$$p' = ps, \quad q' = r$$

此处までは与えられた条件です。 s は熱伝導のパラメータで g は自由度です。 $3N, 3N+1$ 圧力の時と同じように、 s と本来の運動量 p を関係づけたと考えると解りやすいですね。をとります (後述の証明に使う)。この仮想の系の時間発展を各々の物理量について解き、それを現実の物理量 p, q に反映するのが仕事です。



具体的には

$$\frac{dr_i'}{dt'} = \frac{\partial H}{\partial p_i'} = \frac{p_i'}{ms^2}$$

といった具合でやっていきます。まあ、これを認められる人は認めてしまって終わりののですが。

途中式は省き、最終的な結果を書くと

$$\begin{aligned}\frac{dr_i}{dt} &= \frac{p_i}{m} \\ \frac{dp_i}{dt} &= -\frac{\partial U_i}{\partial r_i} \\ \frac{d^2x}{dt^2} &= \frac{2}{Q} \left[\sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \frac{3}{2} N k_B T \right]\end{aligned}$$

($x \equiv \log s$)

となるそうです。確かに運動エネルギーの和が $\frac{3}{2} N k_B T$ から遠ざかると元に戻すように力が働くことが解ります。

しけ4もあまりに納得がいかないので、上記ハミルトニアン $H = E$ を満たす部分のみで作られる分配関数が現実の系で作られる分配関数に比例することを証明しましょう。

$$\begin{aligned}Z &= \frac{1}{N!} \int dp'^N dr'^N \int dp_s \int ds \delta[H(q', p', s, p_s) - E] \\ &= \frac{1}{N!} \int dp^N dr^N \int dp_s \int ds s^{3N} \delta\left[\sum_i \frac{p_i^2}{2m} + U(r) + \frac{p_s^2}{2Q} + g k_B T \log s - E\right]\end{aligned}$$

上記デルタ関数の中が0になる s_0 は

$$s_0 = \exp\left[-\frac{1}{g k_B T} \left\{ \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + U(r) + \frac{p_s^2}{2Q} - E \right\}\right]$$

$\delta[f(s)] = \frac{\delta(s-s_0)}{|f'(s_0)|}$ より s について積分すれば

$$Z = \frac{1}{N!} \int dp^N \int dr^N \int dp_s \frac{s_0^{3N+1}}{g k_B T}$$

$g = 3N + 1$ とすれば

$$Z = \propto \int dp^N dr^N \exp\left[-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{p_i^2}{2m} + U(r) - E\right)\right]$$

となることが解ります。

ちなみにこのハミルトニアン、時間の刻み幅が一定でないためシンプレクティックに直接することができません。そのために出てきた裏技としてポアンカレ変換を学習しましょう。ポアンカレ変換は H の値が保存される系に於いて

$$H^* = f(p, q)(H(p, q, t') - H_0), \quad \frac{dt'}{dt} = f$$

となる H^* を作ると

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\partial H^*}{\partial p} = f \frac{\partial H}{\partial p} + (H - H_0) \frac{\partial f}{\partial p}$$

となることから時間スケールを変えられるというものです。

先程のパターンに当てはめると

$$H^* = s(H^{NOSE} - H_0)$$

とするわけですね。有名な手法としてはこの後

$$H = H_1 + H_2 + H_3$$

$$H_1 = s\left(\frac{p_i^2}{2ms^2} + gk_B T \log s - H_0\right)$$

$$H_2 = sU(r')$$

$$H_3 = s\frac{p_s^2}{2Q}$$

として各々のハミルトニアンについて $i\hat{L}_i$ をつくりシンプレクティック差分法を適用するというものがあります。

ぶっちゃけ、上の考察はウザいのでしけ4は使う気がありません。ちょっと便利な纏め（便利だが独自案だから違うかもしれない。）を紹介。

纏め

このメソッドで重要なのは以下の関係です。最悪上記の導出を忘れてもいいのです
まあ、証明したりカノニカル分布を考えるには必要ですがね。

1. ある運動量であらわされる運動エネルギー $\frac{1}{2M}P^2 = C$ としたいとする
2. 系のハミルトニアンに $2C \log x$ 、 $\frac{1}{2}M_x \dot{x}^2 = \frac{1}{2M_x}p_x^2$ を足す
3. x と独立した P' 、 t' を $P' = e^x P$ 、 $t' = e^x t$ とする（ $e^x = s$ とするとやりやすい）
4. 書きなおしたハミルトニアンで各種物理量の時間発展を計算する
5. 時間などのスケールリングを書きなおす
6. 2 で作られたハミルトニアンが時間保存され、運動エネルギーは C の周りを振動
7. 運動量、ポテンシャルエネルギーの和についてカノニカル分布が成り立つ

まあ、これらの関係は教材とかをじーっと見つめていれば解ることなのですが、もうちょっと怠けものの皆様のために具体的な運用方法を指南しましょう。

1. さる運動量エネルギー $\frac{1}{2m}P^2 = C$ としたい
2. ハミルトニアンを $H' = H + \frac{1}{2M_x}p_x^2 + 2Cx$
3. 時間発展はあまり考えなくても機械的にこうなる

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial R} - P\dot{x}$$

$$\frac{dr}{dt} = \frac{P}{m}$$

$$\frac{dp_x}{dt} = 2\left(\frac{1}{2m}P^2 - C\right)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{p_x}{M_x}$$

例題で練習しましょう。まずは将来カー・パリネ口法で使う方法から

問題

ハミルトニアン $H = \frac{1}{2m_1}p_1^2 + \frac{1}{2m_2}p_2^2 + U(r_1, r_2)$ がある。

$\frac{1}{2m_1}p_1^2 = C_1$ 、 $\frac{1}{2m_2}p_2^2 = C_2$ としたいときに作る拡張されたハミルトニアンと時間発展の式を求めよ



答え：上の順番にしたがって作りましょう。

$$H' = \frac{1}{2m_1}p_1^2 + \frac{1}{2m_2}p_2^2 + U(r_1, r_2) + \frac{1}{2M_1}P_{x1}^2 + \frac{1}{2M_2}P_{x2}^2 + 2C_1x_1 + 2C_2x_2$$

何を隠そうこれでおしまいです。上が保存されるエネルギーで、時間発展の式は

$$\frac{dp_1}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial r_1} - p_1\dot{x}_1$$

$$\frac{dp_2}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial r_2} - p_2\dot{x}_2$$

$$\frac{dP_{x1}}{dt} = 2\left(\frac{1}{2m_1}p_1^2 - C_1\right)$$

$$\frac{dP_{x2}}{dt} = 2\left(\frac{1}{2m_2}p_2^2 - C_2\right)$$

これでおしまいです。この系も H についてカノニカル分布になります（多分）。コツは p_x, x などの積分は比例定数に落とせることです。



これを使えば先程色々考えたシンプレクティック差分も楽チンになります。ハミルトニアンはブラックボックスでよく $\frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m}$

$$\frac{\partial H}{\partial p_x} = \frac{p_x}{M_x}$$

$$\frac{\partial H}{\partial R} = -\frac{\partial H}{\partial R} - P\dot{x}$$

$$\frac{\partial H}{\partial x} = 2\left(\frac{1}{2m}P^2 - C\right)$$

となっている系で



$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial}{\partial q} - \frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p} + \frac{\partial H}{\partial p_x} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial H}{\partial x} \frac{\partial}{\partial p_x}\right) = \sum_i \left(\frac{\partial H_i}{\partial p} \frac{\partial}{\partial q} - \frac{\partial H_i}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p} + \frac{\partial H_i}{\partial p_x} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial H_i}{\partial x} \frac{\partial}{\partial p_x}\right)$$

となるように H_i の偏微分における値を決めて

$$\exp[H\Delta t] \sim \prod_i \exp[H_i\Delta t]$$

とすればシンプレクティックに持っていくことができます。先程紹介した能勢さんの例も巧く H_i を決めることで容易に作るができます。



13 *3-6 レプリカ分子動力学



ようはポテンシャルエネルギーを

$$H = K + \lambda U \text{ とした系を用意して並列計算をする。}$$

ポテンシャルの大きい場合と小さい場合に分けることで、ポテンシャルの隙間にちゃんと引っ掛かるものと、ポテンシャルの谷を越えられる系を用意するわけですね。



んで、しつこくなんステップか回したら案の定 λ を入れ替えます。詳細釣り合いを満たすように（メトロポリス法でお馴染みですか）系 i, j を確率

$$\min[1, \exp(-\beta((\lambda_i U\{R_j\} + \lambda_j U\{R_i\}) - (\lambda_i U\{R_i\} + \lambda_j U\{R_j\})))]$$

で入れ替えます。まあ、モンテカルロと大差ないですね。やはり並列計算に適した良いアルゴリズムです。

14 *4-1 カー・パリネロ法

ハミルトニアンを以下のようにきめつけます。E は電子と原子から決められるエネルギーです

$$H = \sum_i (\mu \langle \dot{\phi}_i | \dot{\phi}_i \rangle) + \sum_i (\frac{P_i}{2M_i}) + E(\{\phi\}, \{Q\})$$

波動関数 ϕ を座標のようにしています。 $\mu\phi$ はさながら運動量のようにふるまっていますね。このハミルトニアンからラグランジアンを立て、各々の波動関数の直行条件をラグランジュの未定乗数法にぶち込みます。

$$L = \sum_i (\mu \langle \dot{\phi}_i | \dot{\phi}_i \rangle) + \sum_i (\frac{P_i}{2M_i}) - E(\{\phi\}, \{Q\}) + \sum_{ij} \Lambda_{ij} \langle \phi_i | \phi_j \rangle$$

$$\frac{\delta E}{\delta \phi} = -\hat{H}|\phi_i\rangle \text{ より (あとで簡単に説明)}$$

$$\Lambda_{ij} = \delta_{ij} \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle \text{ とすればよく。}$$

$$\mu |\ddot{\phi}_i\rangle = -(H - E_i)|\phi_i\rangle \text{ となります。原子も似たようなノリで}$$

$$M_i \ddot{Q}_i = \frac{\partial E}{\partial Q_i} \text{ となります。}$$

: エネルギー E は簡単に書けば

$$\sum_{occupied} \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_i \rangle \text{ となるので汎関数微分は上のようなものになる}$$

(原子のエネルギーは面倒なので省略した)

エネルギーは密度汎関数法の考えにしたがい電子密度で表記したりする。占有状態の表記は地味に死ぬほど難しい。

普通に時間発展を追ってもいいのですが、実は $\mu |\ddot{\phi}_i\rangle$ は正確な波動関数と現在の ϕ の残差と考えることも可能です。この残差を 0 にするまで繰り返し計算し ϕ を整形すると密度汎関数を用いた第一原理計算になります。こういった厳密な解法を含んだ近似シミュレーションとしての形の美しさにこそ CP 法の本質があると言います。

先程例題に出しましたが、温度一定の状態への拡張も楽チンで

$$H' = \sum_i (\mu \langle \dot{\phi}_i | \dot{\phi}_i \rangle) + \sum_i (\frac{P_i}{2M_i}) + E(\{\phi\}, \{Q\}) - \Lambda_{ij} \langle \phi_i | \phi_j \rangle + gk_B T x_Q + K_\phi x_\phi + \frac{1}{2} M_Q \dot{x}_Q^2 + \frac{1}{2} M_\phi \dot{x}_\phi^2$$

$$\mu \frac{d^2}{dt^2} |\phi\rangle = -(H - E_i)|\phi_i\rangle - \mu \dot{x}_\phi$$

$$M_i \frac{d^2}{dt^2} Q_i = -\frac{\partial E}{\partial Q_i} - M_i \dot{x}_Q$$

$$M_\phi \frac{d^2}{dt^2} x_\phi = (\sum_i 2\mu \langle \dot{\phi} | \dot{\phi} \rangle - K_\phi)$$

$$M_Q \frac{d^2}{dt^2} x_Q = (\sum_i (\frac{P_i}{M_i}) - gk_B T)$$

となります。言うまでもありませんが $(\sum_i 2\mu \langle \dot{\phi} | \dot{\phi} \rangle - K_\phi), (\sum_i (\frac{P_i}{M_i}) - gk_B T)$ が 0 になるように力がかかります。

15 *5-1 物理量の見積もり方 – 序論



今まで言うの忘れていた気がするので言っておきますが
分子動力学法でもステップ毎に物理量を計算してそのヒストグラムや収束性を見たり
します。



圧力は $\sum_i r_i \cdot W_i = - \int_S P n \cdot r dS = -3PV$

より求められます。もっと難しいのが自由エネルギーの差で、異なるポテンシャルを
持つ二つの系について

$$F_1 - F_0 = k_B T \log\left(\frac{Z_0}{Z_1}\right)$$

分配関数はモンテカルロ法的に取ったりするわけですが、可能な限り揺らぎを小さく
した一ものですね。これの解決方法がいくつかあります。



解りやすく有名なのが AR 法と言う方法で

$$\frac{Z_0}{Z_1} = \frac{Z_0}{Z_1} \frac{\int W(r^N) \exp(-\beta U_0 - \beta U_1)}{\int W(r^N) \exp(-\beta U_0 - \beta U_1)} = \frac{\langle W \exp(-\beta U_0) \rangle_1}{\langle W \exp(-\beta U_1) \rangle_0}$$

とすることで、揺らぎを小さくします。各々のサンプリングごとに $\langle \rangle$ の中身が殆ど
同じなら揺らぎは小さくなるので

$$W = C_0 \exp[\beta U_0] + C_1 \exp[\beta U_1]$$

として、巧い係数を決めれば揺らぎを小さくしながら求めることができるでしょう。

16 *6 長距離力の計算



エワルドの方法とかあるらしいですがオーダーの時点で今から説明するメソッドに負
けていて説明が面倒なので省略します。どうやら $\frac{1}{r}$ のポテンシャルを短距離のエネル
ギーと性質のいい長距離のエネルギーに分けて計算量を減らすらしいです。まあ、暇
なら調べれば(酷



系を以下のようにきめつけます。

$\vec{r}$: 力を受ける粒子の位置、 $\vec{R}$: 粒子からセルの中心までのベクトル、 $\vec{r}_i$ セルの中心か
らのベクトル

$\phi = \sum_i |r_i - R|^{-m}$ ある程度遠い空間にある N 個の粒子からの力の和を考えます。か
かる力は粒子間の距離に依存するとして

$$|r_i - \vec{R}| = R \left[1 - \frac{2\vec{R} \cdot \vec{r}_i}{R^2} - \frac{r_i^2}{R^2} \right] \equiv R[1 - \epsilon_i]$$



$\epsilon_i \ll 1$ とすれば

$$\phi = \sum_i \frac{1}{R^m} \left(1 + \frac{m}{2} \epsilon_i + \frac{1}{2!} \frac{m}{2} \left(\frac{m}{2} + 1 \right) \epsilon_i^2 + \frac{1}{3!} \frac{m}{2} \left(\frac{m}{2} + 1 \right) \left(\frac{m}{2} + 2 \right) \epsilon_i^3 \right) \cdots$$

となります。巧くある粒子から遠距離とみなせるセルとその中身の粒子の多重曲展開
が得られれば楽に力が計算できることが期待されます。



2 分ける木構造をとることで、巧いセル分割ができます (図を書くこと